UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI
ENSA - Tétouan

Année 2011/2012
1ère année classe préparatoire

TD DE CHIMIE GENERALE
ATOMISTIQUE
SERIE N° 5

Exercice I

1) Représenter à l'aide des diagrammes de Lewis, les éléments de la deuxième période.

$_3Li$, Be, B, C, N, O, F et Ne

2) Donner la structure de Lewis des molécules suivantes :

Cl_2, H_2O, BH_3, SO_2, CH_4, $AlCl_3$, PCl_5, SF_4 et SF_6

Quels sont, parmi ces composes, ceux qui n'obéissent pas à la règle de l'octet?

3) En utilisant la règle de l'octet, représenter les ions suivants: H_3O^+ et NH_4^+.

Exercice II

1) Tracer le diagramme d'énergie de la molécule Ne_2 et en déduire si cette molécule existe ou non (on considérera qu'il n'y a pas d'interactions s-p). Expliquer l'existence de Ne_2^+ dont l'énergie de liaison est de 130 $kJ.mol^{-1}$.

2) Construire le diagramme d'énergie de la molécule Cl_2 en considérant qu'il n'y a pas d'interactions s-p.

Lors de l'ionisation du dichlore selon la réaction ci-dessous, on observe un raccourcissement de la liaison Cl–Cl de 1,99 à 1,89 A°. Expliquer ce raccourcissement à partir du diagramme d'énergie.

Cl2 ------- $Cl_2^+ + 1e^-$

Exercice III

Construire le diagramme d'énergie de la molécule S_2 en considérant qu'il n'y a pas d'interactions s-p. À partir de ce diagramme, attribuer à S_2 , S_2^+, S_2^{2+}, S_2^- et S_2^{2-} les longueurs de liaisons S–S suivantes : 1,72 ; 1,79 ; 1,88 ; 2,00 et 2,20 A°.

Exercice IV

Dans le composé SiH_4. Le silicium est hybridé sp^3.

1) Quelles orbitales atomiques du Silicium contribuent aux fonctions hybrides.

2) Exprimer les orbitales hybrides en fonction des orbitales atomiques.

3) Calculer la valeur de l'angle H-Si-H.

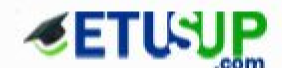
Exercice V

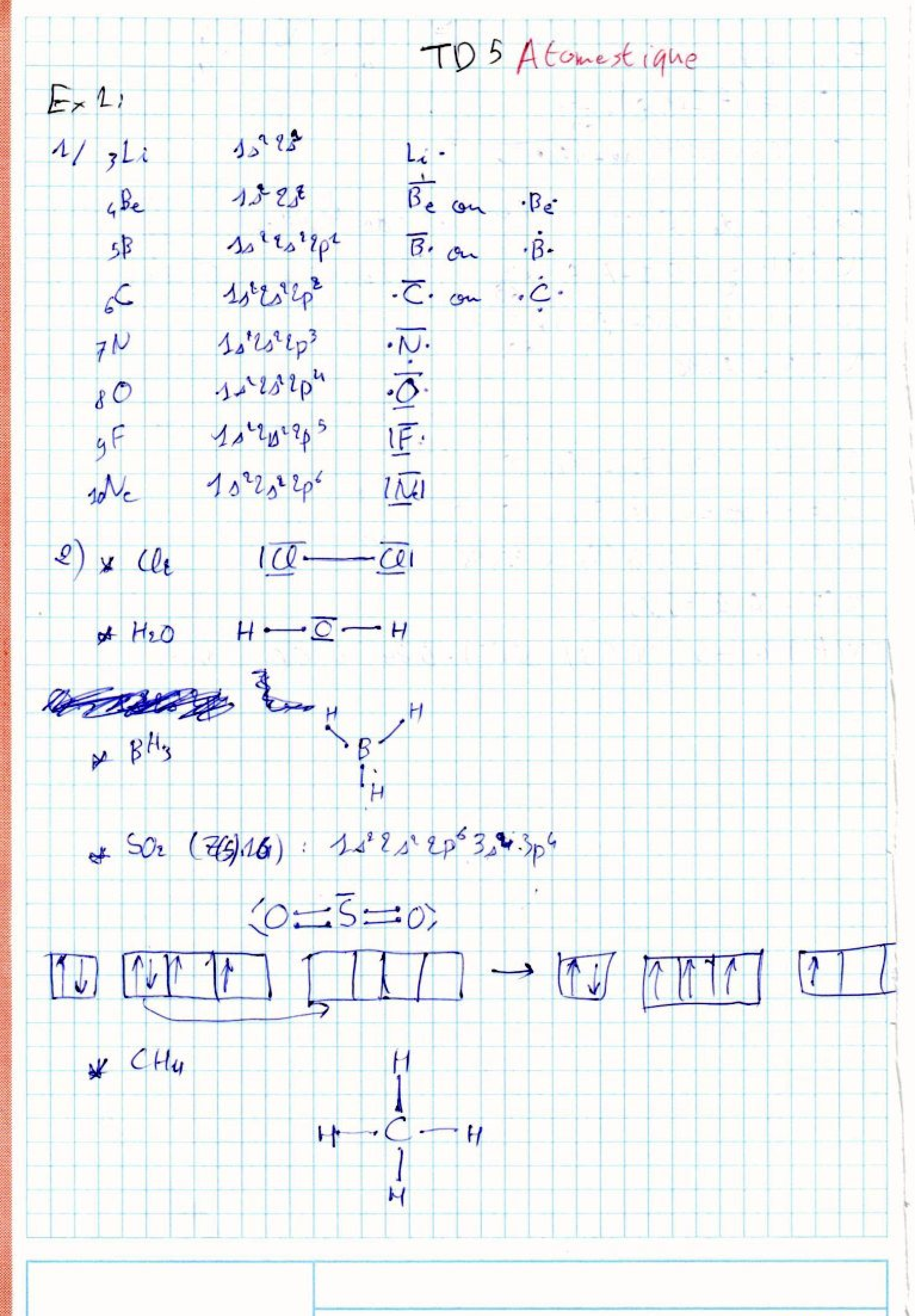
1) A l'aide de la théorie de la répulsion des paires électroniques des couches de valences (V.S.E.P.R), préciser la géométrie des molécules et ions suivants :

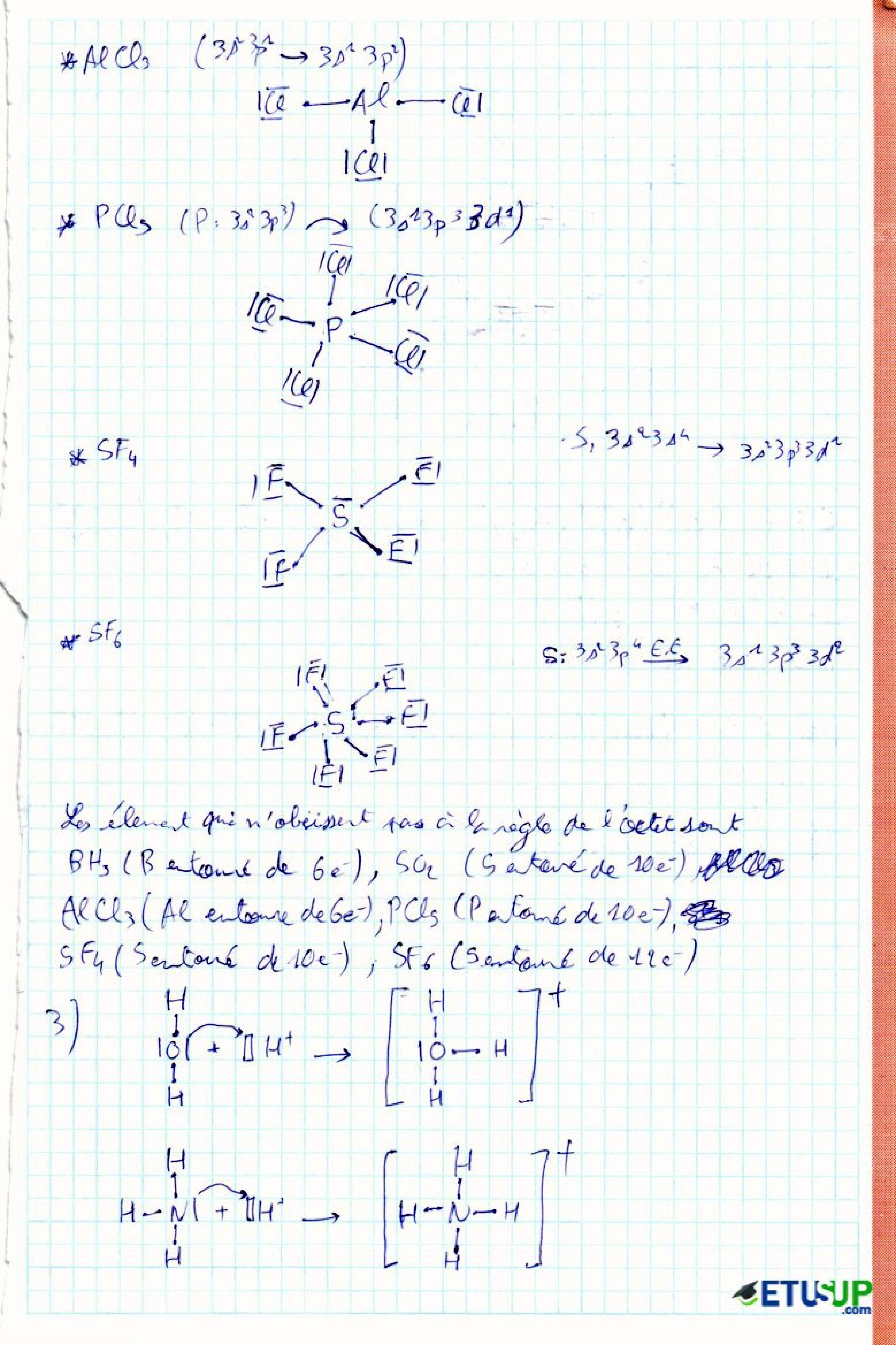
SCl_2 , AsH_3 , $POCl_3$, $XeOF_4$, $IO_2F_2^-$

2) Donner la forme géométrique la plus stable pour chacune des espèces chimiques suivantes:

$TeCl_4$, PCl_3Br_2 , IF_5




TD 5 Atomestique
Ex 1:
1/ 3Li 1s2 2s1 Li·
4Be 1s2 2s2 Be ou ·Be·
5B 1s2 2s2 2p1 B· ou ·B·
6C 1s2 2s2 2p2 ·C· ou ·C·
7N 1s2 2s2 2p3 ·N·
8O 1s2 2s2 2p4 O
9F 1s2 2s2 2p5 F
10Ne 1s2 2s2 2p6 Ne
2) * Cl2 Cl — Cl
* H2O H — O — H
* BH3 H H B H
* SO2 (Z(S)=16) : 1s2 2s2 2p6 3s2 3p4
O = S = O
* CH4 H H C H H



* $AlCl_3$ ($3s^2 3p^1 \rightarrow 3s^1 3p^2$)
* PCl_5 (P : $3s^2 3p^3$) → ($3s^1 3p^3 3d^1$)
* SF_4
S, $3s^2 3s^4 \rightarrow 3s^2 3p^3 3d^1$
* SF_6
S : $3s^2 3p^4$ E.E → $3s^1 3p^3 3d^2$
Les élement qui n'obeissent pas à la règle de l'octet sont
BH_3 (B entouré de 6e⁻), SO_2 (S entouré de 10e⁻),
$AlCl_3$ (Al entouré de 6e⁻), PCl_5 (P entouré de 10e⁻),
SF_4 (S entouré de 10e⁻) ; SF_6 (S entouré de 12e⁻)
3)
ETUSUP
.com

Exercice 2 :

Diagramme d'énergie de Ne_2

Ne $Z = 10$ $1s^2 2s^2 2p^6$

E

2p 2p

2s 2s

Ne Ne

Ne_2

C.E.E : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x}, \pi_{2p_y})^4(\pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^*)^4(\sigma_{2p_z}^*)^2$

i = ordre de liaison ou nombre de liaison

$i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8-8)$

$i = 0$ donc Ne_2 n'existe pas.

Ne_2^+ C.E.E : $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x}, \pi_{2p_y})^4(\pi_{2p_x}^*, \pi_{2p_y}^*)^4(\sigma_{2p_z}$

$i(Ne_2^+) = \frac{1}{2}(8-7) = 0,5$

Donc $i \neq 0$ donc Ne_2^+ existe.

2) Diagramme d'énergie de Cl

Cl : Z = 17 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

E

σ^*_{3pz}

π^*_{3py} π^*_{3px}

7 9 8 10

3p 3p

π_{3py} π_{3px}

3 5 4 6

σ_{3pz}

1 2

σ^*_{3s}

3s 3s

σ_{3s}

Cl Cl

Cl_2

C.E.E : $(\sigma_{3s})^2 (\sigma^*_{3s})^2 (\sigma_{3pz})^2 (\pi_{3px}, \pi_{3py})^4 (\pi^*_{3px}, \pi^*_{3py})^4$

$i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8-6) = 1$

$|\overline{Cl} \overset{\sigma}{—} \overline{Cl}|$

Cl est une molécule diamagnétique (pas d'e⁻ célibataire)

$Cl_2 \longrightarrow Cl_2^+ + 1e^-$

Cl_2^+ : C.E.E : $(\sigma_{3s})^2 (\sigma^*_{3s})^2 (\sigma_{3pz})^2 (\pi_{3px}, \pi_{3py})^4 (\pi^*_{3px}, \pi^*_{3py})^3$

$i(Cl_2^+) = \frac{1}{2}(8-5) = 1,5$

« Plus l'onde de liaison est grande plus la liaison est forte, son énergie est grande et sa longueur de liaison est faible »

$i = 1$ A —σ— B

$i = 2$ A =π σ= B

$i = 3$ A ≡π σ π≡ B

D'où : $i(Cl) < i(Cl_2^+)$

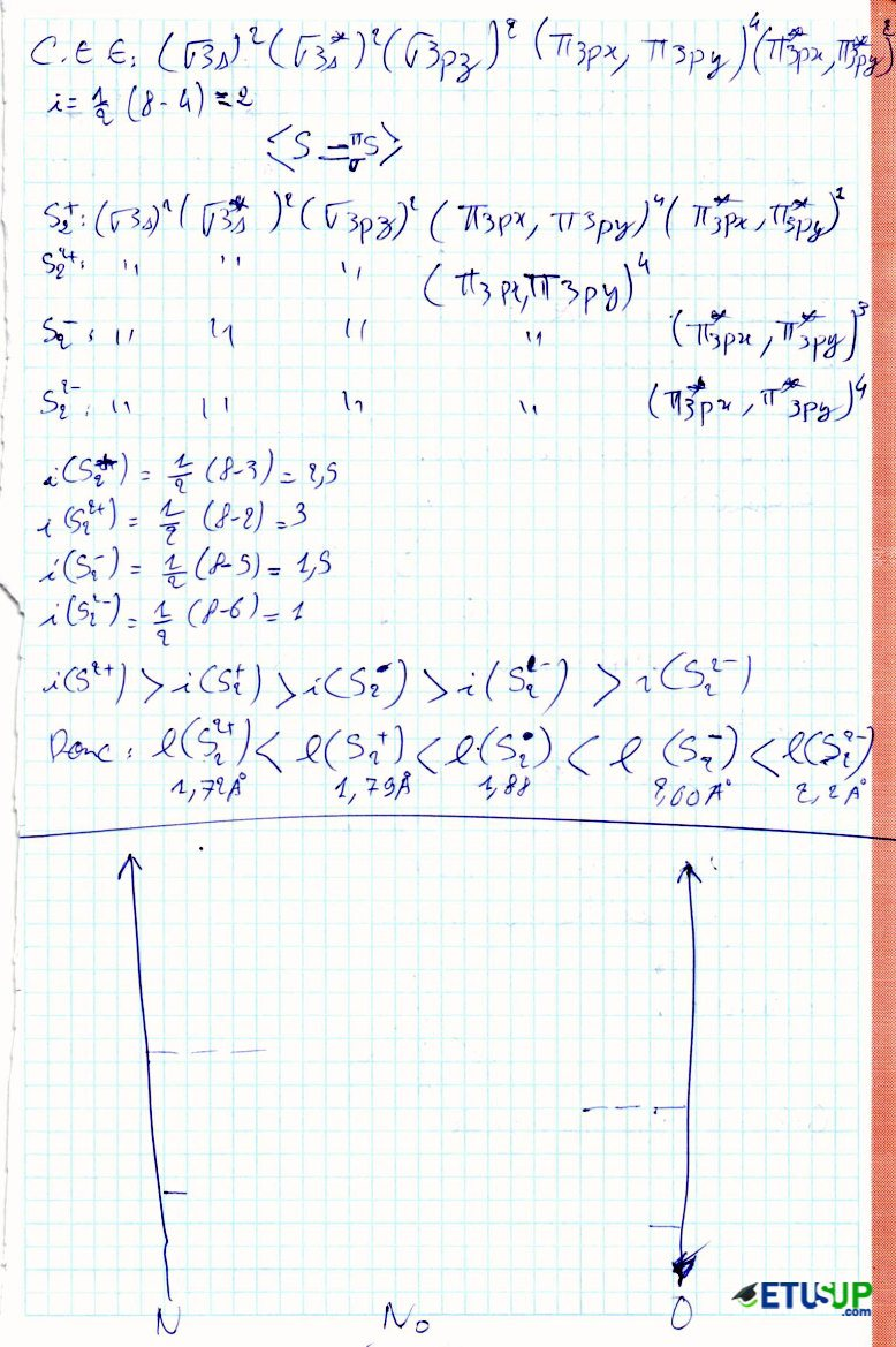
$l(Cl) > l(Cl_2^+)$

1,99 1,89

Exercice 3 :

Diagramme d'énergie de S_2

S Z = 16 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$



C.E.E: $(\sigma 3s)^2(\sigma 3s^*)^2(\sigma 3p_z)^2(\pi 3p_x, \pi 3p_y)^4(\pi^* 3p_x, \pi^* 3p_y)^2$

$i = \frac{1}{2}(8-4) = 2$

$\langle S \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} S \rangle$

S_2^+ : $(\sigma 3s)^2(\sigma 3s^*)^2(\sigma 3p_z)^2(\pi 3p_x, \pi 3p_y)^4(\pi^* 3p_x, \pi^* 3p_y)^1$

S_2^{2+} : " " " $(\pi 3p_x, \pi 3p_y)^4$

S_2^- : " " " " $(\pi^* 3p_x, \pi^* 3p_y)^3$

S_2^{2-} : " " " " $(\pi^* 3p_x, \pi^* 3p_y)^4$

$i(S_2^+) = \frac{1}{2}(8-3) = 2,5$

$i(S_2^{2+}) = \frac{1}{2}(8-2) = 3$

$i(S_2^-) = \frac{1}{2}(8-5) = 1,5$

$i(S_2^{2-}) = \frac{1}{2}(8-6) = 1$

$i(S^{2+}) > i(S_2^+) > i(S_2) > i(S_2^-) > i(S_2^{2-})$

Donc : $l(S_2^{2+}) < l(S_2^+) < l(S_2) < l(S_2^-) < l(S_2^{2-})$

1,72 Å   1,79 Å   1,88   2,00 Å   2,2 Å

Exercice 5:

1) AX_mE_n

H He
Li Be B C N O F Ne
Na Mg Al Si P S Cl Ar
K

* SCl_2

Atome central : S (Z = 16)

Couche externe : $3s^2 3p^4 \Rightarrow 6e^-$

S forme 2 liaisons avec Cl : m = 2

il reste $4e^- \Rightarrow$ 2 paires $\Rightarrow$ n = 2

Type : AX_2E_2

m + n = 4 $\Rightarrow$ edifice tetraédrique.

représentation :

S — Cl
Cl

Géométrie : sous forme de V

* AsH_3

Atome central : ~~As~~ $4s^2 4p^3$: $5e^-$

As forme 3 liaisons avec H donc m = 3

reste $2e^- \Rightarrow$ 1 paire $\Rightarrow$ n = 1

m + n = 4 $\Rightarrow$ edifice tetraédrique

Type : AX_3E_1

représentation :

As
H H H

Géométrie : pyramide trigonale

* $POCl_3$

Atome centrale : P ; $3s^2 3p^3$: 5 e⁻

P forme 3 liaisons σ avec Cl
" " 1 liaison π avec O } => m = 4

reste 0 e⁻ => n = 0

m + n = 4 => edifice => tetraédrique

Type : AX_4

représentation

```
   O
   ‖
Cl—P—Cl
   |
   Cl
```

Géométrie : Tetraédre déformé

* $XeOF_4$

Atome central : Xe $5s^2 5p^6$: 8 e⁻

Xe forme 4 liaisons σ avec F et 1 liaison σ et 1 liaison π avec O => m = 5

reste 2 e⁻ => 1 paire => n = 1

m + n = 6 => edifice octaédrique

Type : AX_5E

```
F    O    F
     ‖
    Xe
F         F
```

Géométrie : pyramide à base carrée

* IO_2F_2

Atome central (I)

couche de valence : I^- : $5s\,5p^6$: 8 e⁻

I forme 2 liaisons σ avec F
2 liaisons σ et 2 liaisons π avec O } n = 4

reste 2 e⁻ => 1 paire => n = 1

$m+n=5 \Rightarrow$ edifice , B.B.T

Type : AX_4E

Géométrie : tétraèdre déformé.

2) * $TeCl_4$

Atome central Te : $5s^2 5p^4$: $6e^-$

Te forme 4 liaisons σ avec Cl $\Rightarrow m=4$

reste $2e^- \Rightarrow$ 1 paire $\Rightarrow n=1$

$m+n=5 \Rightarrow$ edifice B.B.T

Type AX_4E

Géométrie tétraèdre déformé

* PCl_3Br_2

Atome central : P : $3s^2 3p^3$: $5e^-$

P forme 3 liaisons avec Cl

" " 2 " " Br $\Rightarrow m=5$

$m+n=5 \Rightarrow$ edifice : B.B.T

Type AX_5

$Z(Br) > Z(Cl)$

Br en plan équatorial



